

SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING THAT

Publication number: JP11223821

Publication date: 1999-08-17

Inventor: MINAMINO HIROKO; TAKAHASHI TORU; NAGAI YASUHIKO

Applicant: SEKISUI FINE CHEMICAL CO LTD

Classification:

- **International:** **G02F1/1339; C08F292/00; G02F1/13; C08F292/00;**
(IPC1-7): G02F1/1339; C08F292/00

- **European:**

Application number: JP19980147520 19980528

Priority number(s): JP19980147520 19980528; JP19970188353 19970714;
JP19970335828 19971205

Report a data error here

Abstract of JP11223821

PROBLEM TO BE SOLVED: To add functions such as a preventing performance against abnormal orientation and an adhesive performance to a shell layer while maintaining the mechanical strength required for a spacer by reacting an oxidant with fine particles each having reducing groups on the surface to produce radicals on the particle surface and forming a polymer layer by using the radicals as the starting point on the particle surface. **SOLUTION:** An oxidant is reacted with fine particles each having reducing groups on the surface to produce radicals on the particle surface. Then polymerizable monomers are reacted by using the radicals as the starting point to form a polymer layer on the particle surface. As for the oxidant, for example, persulfates, cerium salt, hydrogen peroxide, dimethylaniline, sodium periodate, potassium permanganate and alkylboron and used. Further, an acid such as nitric acid or its salt may be added so as to increase the reaction rate of the polymer system. As for the reducing groups, for example, hydroxyl groups, thiol groups, aldehyde groups, mercapto groups and amino groups are used.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

文献 3
(11) 特許出願公開番号

特開平11-223821

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	G 0 2 F 1/1339 5 0 0
C 0 8 F 292/00		C 0 8 F 292/00

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平10-147520

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月28日

(31) 優先権主張番号 特願平9-335828

(32) 優先日 平 9 (1997) 12月 5 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-188353

(32) 優先日 平 9 (1997) 7月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000198798

積水フラインケミカル株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 南野 裕子

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学

工業株式会社内

(72) 発明者 高橋 徹

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学

工業株式会社内

(72) 発明者 永井 康彦

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学

工業株式会社内

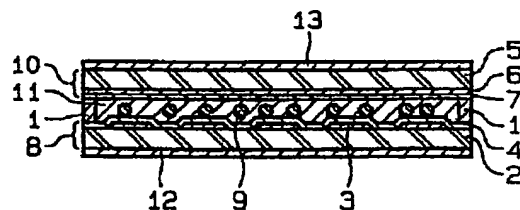
(74) 代理人 弁理士 九十九 高秋

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用スペーサ及びそれを用いた液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 スペーサに必要とされる力学強度を保持したまま、シェル層に異常配向防止性能、付着性能等の機能性を付与したコアシェルタイプの液晶表示素子用スペーサ及びそれを用いた液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 還元性基を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて上記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として上記微粒子表面に重合層を形成させてなる液晶表示素子用スペーサ。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として前記微粒子表面に重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項 2】酸化剤が、セリウム塩である請求項 1 記載の液晶表示素子用スペーサ。

【請求項 3】還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、エポキシ基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に反応性のグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項 4】還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、エポキシ基を有する重合性単量体及びエチレングリコール基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に反応性のグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項 5】還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、長鎖アルキル基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項 6】還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、官能基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に官能基を有するグラフト重合層を形成させ、更に、前記官能基を有するグラフト重合層に、長鎖アルキル化合物を反応させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項 7】還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、官能基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に官能基を有するグラフト重合層を形成させ、更に、前記官能基を有するグラフト重合層に、重合性ビニル基及び／又は重合開始能を有する活性基を導入した後、エポキシ基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記官能基を有するグラフト重合層表面にエポキシ基を有するグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項 8】還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、官能基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に官能基を有するグラフト重合層を形成させ、更に、前記官能基を有するグラフト重合層に、重合性ビニル基及び／又は重合

開始能を有する活性基を導入した後、長鎖アルキル基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記官能基を有するグラフト重合層表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項 9】配向膜及び透明電極が配置された 2 枚のガラス基板が、請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の液晶表示素子用スペーサを介して対向され、前記ガラス基板間に液晶が封入されていることを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子用スペーサ及びそれを用いた液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のスペーサを用いたツイステッドネマティック（TN）モードの液晶表示素子は、図 1 に示されるように、1 対の基板 8、10 と、この基板 8、10 の間に封入されたネマティック液晶 11 と、基板 8、10 の周囲に充填されたシール部材 1 と、基板 8、10 の表面に被覆された偏光シート 12、13 とを構成材料とし、上記 1 対の基板 8、10 間のギャップを一定に保持するために、基板 8、10 間にはスペーサ 9 が配置されている。

【0003】上記基板 8、10 は、ガラス透明基板 2、5 の片面に ITO 膜等からなる透明電極 3、6 のパターンを形成し、この透明電極 3、6 及び透明基板 2、5 の表面にポリイミド膜等からなる配向制御膜 4、7 を被覆することにより得られる。上記配向制御膜 4、7 にはラビングによって配向制御処理が施される。

【0004】上記スペーサ 9 用材料としては、一般に、有機又は無機材料が使用される。無機材料のスペーサとしては、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素等を含むものが挙げられる（例えば、特開昭 63-73225 号公報、特開平 1-599974 号公報等参照）。しかし、従来の無機材料のスペーサは、硬度が高いために配向膜を傷つけたり、熱膨張、収縮による厚み変化が基板に追随し難いため、ギャップむら不良の原因となっていた。

【0005】また、有機材料のスペーサは、配向膜を傷つけない適度の硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追随し易く、更にセル内でのスペーサ移動が少ない等の特徴があり、主としてポリスチレン系やベンゾグアナミン系のポリマーが用いられている（例えば、特開昭 60-200228 号公報、特開平 1-293316 号公報等参照）。

【0006】しかしながら、上記スペーサを使用して作製された液晶表示装置は、セルの作製直後（以下「初期状態」という）及び高電圧印加後に液晶スペーサ周りで液晶の異常配向が発生するという問題があった。特にスーパーツイステッドネマティック（STN）液晶を使用

した表示装置では、その傾向が顕著となり均質な画像を保持できないという問題点があった。この異常配向の原因は液晶分子がスペーサ周りに配向するためであり、更にこの異常配向の大小は液晶分子の配向の程度に依存するものと推定されている。

【0007】このような異常配向を解決するために、スペーサの誘電率（特開平6-67182号公報参照）や、スペーサ表面組成（特開平6-118421号公報参照）を変える検討が行われている。しかしながら、異常配向を防止するために重合体の組成を大きく変えてしま

うと、スペーサに必要な強度を持たない脆弱な粒子となり、液晶表示素子を組む際に破壊されてしまう問題があった。

【0008】また、従来のスペーサを使用して作製された液晶表示装置は、液晶の注入時や作製後の運搬時の振動等によりスペーサの移動が起こり、この移動部分が表示ムラとなる問題があった。特に、近年では、車載用テレビやナビゲーションシステム等の普及により、振動の激しい場所での液晶表示装置の利用機会が増えているため、より接着性の高いスペーサが要求されている。

【0009】このような要求に対し、粒子表面に、基板に対する付着性を有する低融点の合成樹脂やワックス等の付着層を被覆したものが提案されている（特開昭63-94224号公報参照）。しかしながら、このようなスペーサは、粒子表面から付着層が剥離しやすく、また、その剥離した付着層が液晶に混入して液晶表示装置の表示性能を低下させるという問題があった。

【0010】そこで、粒子内部は十分な強度を持ったものとし、粒子表面だけを異常配向防止に適した組成や、付着性に優れた組成とする、いわゆるコアシェルタイプのスペーサが検討されている。しかしながら、表面全体を均一に修飾することができなかったり、シェル層を作るのに複雑な多段階の操作を要求される等の問題が残されていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、スペーサに必要とされる力学強度を保持したまま、シェル層に異常配向防止性能、付着性能等の機能性を付与したコアシェルタイプの液晶表示素子用スペーサ及びそれをを用いた液晶表示素子を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の液晶表示素子用スペーサ（以下「本発明1」という）は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて上記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として上記微粒子表面に重合層を形成させてなる液晶表示素子用スペーサである。

【0013】請求項2記載の液晶表示素子用スペーサは、酸化剤が、セリウム塩である請求項1記載の液晶表

示素子用スペーサである。

【0014】請求項3記載の液晶表示素子用スペーサ（以下「本発明2」という）は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、エポキシ基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に反応性のグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサである。

【0015】請求項4記載の液晶表示素子用スペーサ（以下「本発明3」という）は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、エポキシ基を有する重合性単量体及びエチレングリコール基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に反応性のグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサである。

【0016】請求項5記載の液晶表示素子用スペーサ（以下「本発明4」という）は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、長鎖アルキル基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサである。

【0017】請求項6記載の液晶表示素子用スペーサ（以下「本発明5」という）は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、官能基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に官能基を有するグラフト重合層を形成させ、更に、前記官能基を有するグラフト重合層に、長鎖アルキル化合物を反応させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサである。

【0018】請求項7記載の液晶表示素子用スペーサ（以下「本発明6」という）は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、官能基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に官能基を有するグラフト重合層を形成させ、更に、前記官能基を有するグラフト重合層に、重合性ビニル基及び／又は重合開始能を有する活性基を導入した後、エポキシ基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記官能基を有するグラフト重合層表面にエポキシ基を有するグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサである。

【0019】請求項8記載の液晶表示素子用スペーサ（以下「本発明7」という）は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、官能基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子

表面に官能基を有するグラフト重合層を形成させ、更に、前記官能基を有するグラフト重合層に、重合性ビニル基及び／又は重合開始能を有する活性基を導入した後、長鎖アルキル基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記官能基を有するグラフト重合層表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサである。

【0020】請求項9記載の液晶表示素子（以下「本発明8」という）は、配向膜及び透明電極が配置された2枚のガラス基板が、請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の液晶表示素子用スペーサを介して対向され、前記ガラス基板間に液晶が封入されていることを特徴とする液晶表示素子である。

【0021】本発明1の液晶表示素子用スペーサは、いわゆるコアシェルタイプのスペーサであり、コアである微粒子の表面に、重合性単量体からなるシェル層を形成させてなるものである。

【0022】本発明1において用いられる微粒子は、液晶表示素子用スペーサのコア粒子として機能することから、粒径、粒径分布、力学強度等において様々な性能が要求される。

【0023】上記微粒子の粒径は、1～10 μ mが好ましい。上記微粒子の粒径分布は、標準偏差を粒径で割ったCV値で、10%以下が好ましい。上記微粒子の力学強度は、10%K値が、250～1000であることが好ましい。250未満であると、微粒子の強度が充分でないため、液晶表示素子を組む際にスペーサが破壊されて適切なギャップが出ず、1000を超えると、液晶表示素子に組み込んだ際に、基板上の配向膜を傷つけてしまい、表示異常が発生する。

【0024】なお、上記10%K値とは、特表平6-503180号公報に準拠して、微小圧縮試験器（PCT-200、島津製作所社製）を用いてダイヤモンド製の直径50 μ mの円柱の平滑端面で、上記微粒子を圧縮硬度0.27g/秒、最大試験過重10gで圧縮し、下記式より求められる値である。

【0025】 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$
 F：微粒子の10%圧縮変形における過重値（kg）
 S：微粒子の10%圧縮変形における圧縮変位（mm）
 R：微粒子の半径（mm）

【0026】本発明1においては、上記微粒子は、表面に還元性基を有する。上記還元性基としては特に限定されず、例えば、水酸基、チオール基、アルデヒド基、メルカプト基、アミノ基等が挙げられる。

【0027】上記還元性基を表面に有する微粒子を得る方法としては特に限定されず、例えば、乳化重合、懸濁重合、シード重合、分散重合、分散シード重合等の重合法による方法；高分子保護剤を用いる方法；界面活性剤を用いる方法等が挙げられる。また、上記還元性基を表面に有する無機微粒子を用いてもよい。

【0028】上記重合法による方法としては、例えば、還元性基含有単量体と、上記還元性基含有単量体と共重合可能なその他の単量体及び／又は上記還元性基含有単量体と共重合可能な架橋性単量体とを、共重合させて微粒子を得る。

【0029】上記還元性基含有単量体の還元性基としては特に限定されず、例えば、水酸基、チオール基、アルデヒド基、メルカプト基、アミノ基等が挙げられる。上記還元性基含有単量体としては特に限定されず、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシフタル酸、モノ〔2（メタ）アクリロイルオキシエチル〕アシッドホスフェート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル誘導体；スチレン誘導体；ビニルエステル類；共役ジエン類等が挙げられる。

【0030】上記還元性基含有単量体と共重合可能なその他の単量体としては特に限定されず、高分子の微粒子を得るのであれば、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル誘導体；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類等が挙げられる。

【0031】上記還元性基含有単量体と共重合可能な架橋性単量体としては特に限定されず、例えば、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジアリルфтаレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体等が挙げられる。

【0032】また、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のラジカル重合性単量体の側鎖に反応点を有するもので粒子を作り、側鎖部分の架橋反応で十分な力学的強度をもたせたものを利用してもよい。

【0033】上記還元性基含有単量体、上記その他の単量体及び上記架橋性単量体は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。ただし得られる液晶表示素

子用スーパの強度の観点から、上記架橋性単量体を全単量体中の30%以上とすることが望ましい。

【0034】上記還元性基含有単量体と、上記その他の単量体及び/又は上記架橋性単量体とを共重合させる際に用いられる重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ- α -ブチルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物等が挙げられる。上記重合開始剤の使用量は、通常、単量体の合計100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。

【0035】上記還元性基含有単量体、上記その他の単量体、上記架橋性単量体及び上記重合開始剤は、全量を最初に仕込んでよいし、一部を仕込んだ後に残りを段階的又は連続的に供給してもよい。重合に際しては酸素による重合抑制を防止するために、反応系を窒素等の不活性ガスで置換して行ってもよい。また、重合に際しては必要に応じて分散安定剤を用いることもできる。上記分散安定剤としては、媒体中に可溶の高分子、ノニオン性又はイオン性の界面活性剤等を適宜使用することができる。

【0036】上記高分子保護剤を用いる方法としては、例えば、還元性基を有する高分子保護剤を微粒子を重合する際に使用することにより、得られる微粒子の表面に還元性基を導入する方法等が挙げられる。上記高分子保護剤としては、還元性基を含有するものであれば特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、セルロース、酢酸セルロース、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリ(メタ)アクリル酸(ナトリウム塩)等の水溶性高分子等が挙げられる。

【0037】上記界面活性剤を用いる方法としては、例えば、還元性基を有する反応性界面活性剤等を微粒子を重合する際に使用することにより、得られる微粒子の表面に還元性基を導入する方法等が挙げられる。上記還元性基を表面に有する微粒子としては、上記のような還元性基含有単量体を重合させて得られる微粒子に限らず、ベンゾグアナミン、ナイロン、ポリエステル、タンパク質等の高分子微粒子や、還元性基を表面に有する無機化合物からなる微粒子であってもよい。

【0038】上記微粒子は、液晶表示素子のコントラスト向上のために、着色された着色微粒子であってもよい。上記着色微粒子としては特に限定されず、例えば、上記微粒子を、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理したもの；上

記微粒子の表面に有機物の膜を形成させ、高温で分解又は炭化させることにより着色したもの等が挙げられる。また、上記微粒子を形成する材質自体が色を有している場合には、着色せずにそのまま上記着色微粒子として用いることができる。

【0039】上記着色微粒子の製造方法としては特に限定されず、例えば、上記還元性基含有単量体等に顔料を分散させることにより得られる組成物を、上記重合開始剤の存在下に水性媒体中で懸濁重合させる方法等が挙げられる。

【0040】上記着色微粒子を製造する際に用いられる顔料としては特に限定されず、例えば、カーボンブラック、黒鉛、鉄黒、クロム緑、コバルト緑、酸化クロム等の無機着色顔料；ブリリアントカーミンBS、レーキカーミンFB、ブリリアントファーストスカレット、レーキレッド4R、パーマネントレッドR、ファーストレッドFGR、トルイジンマロン、ビスアゾイエロー、ファーストイエローG、ビスアゾオレンジ、バルカンオレンジ、ピラゾロンレッド等のアゾ系や縮合アゾ系有機着色顔料；フタロシアニンブルー、ファーストスカブルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系有機着色顔料；イエローレーキ、ローズレーキ、バイオレットレーキ、ブルーレーキ、グリーンレーキ等の染料レーキ有機着色顔料；キノフタロン系有機着色顔料等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0041】上記顔料の添加量は、上記着色微粒子の製造に用いられる単量体の合計100重量部に対して、1~180重量部が好ましい。1重量部未満であると、濃色に着色しにくくなり、180重量部を超えると、得られる微粒子の機械的強度が得られないことがある。より好ましくは、3~160重量部である。

【0042】上記還元性基含有単量体等上記顔料を均一に分散させる方法としては特に限定されず、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、アトライター、サンドグライNDER、ナノマイザー等を使用する方法等が挙げられる。

【0043】上記還元性基含有単量体等上記顔料を分散させる際には、上記顔料の分散性を向上させるために分散剤を添加してもよい。上記分散剤としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリメタクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子；硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、ケイソウ土、金属酸化物粉末等が挙げられる。上記分散剤の添加量は、上記着色微粒子の製造に用いられる単量体の合計100重量部に対して、0.01~20重量部が好ましい。

【0044】本発明1においては、上記還元性基を表面

に有する微粒上に酸化剤を反応させて上記微粒表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として重合性単量体を反応させることにより、上記微粒表面に重合層を形成させる。

【0045】上記酸化剤としては、上記還元性を表面に有する微粒表面を酸化し、ラジカルを生成せしめることが可能なものであれば特に限定されず、例えば、過硫酸塩、セリウム塩、過酸化水素、ジメチルアニリン、過ヨウ素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、アルキルホウ素等が挙げられる。また、重合系の反応速度を速めるために、硝酸等の酸や塩を添加してもよい。

【0046】上記酸化剤の濃度は、上記微粒の製造に用いられる単量体の全量に対して、0.0001~20モル%が好ましい。0.0001モル%未満であると、微粒上にグラフト重合開始点となるラジカルの発生率が低下し、20モル%を超えると、過剰な酸化剤が、一端発生したラジカルと反応し開始点を消滅せしめてしまい、重合開始点を少なくしてしまう。

【0047】本発明1においては、上記酸化剤としてセリウム塩が好適に用いられる。上記セリウム塩としては、4価であれば特に限定されず、例えば、硫酸セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウムアンモニウム、ピロリン酸セリウムアンモニウム、ヨウ化セリウム等が挙げられる。

【0048】上記重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体であれば特に限定されず、得られる液晶表示素子用スペーサに付与したい性能を有するものを用いればよい。例えば、得られる液晶表示素子用スペーサに親水性を付与したい場合には、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等の水酸基；エチレングリコール成分を有する単量体等が挙げられる。また、得られる液晶表示素子用スペーサに疎水性を付与したい場合には、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ステアシル等のアルキル（メタ）アクリレート；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート等のフッ素含有（メタ）アクリレート；スチレン、p-クロロスチレン等のスチレン誘導体；反応部位を有するグリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド等を挙げることができる。また、得られる液晶表示素子用スペーサのシェル層に反応性を付与したい場合には、上記水酸基に加え、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基、更にはカルボン酸基等を有する単量体等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、これら重合性単量体と共重合可能な他の重合性単量体を併用してもよい。

【0049】上記セリウム塩を用いて上記還元性を表面に有する微粒上にラジカルを発生させ、更に、上記重合性単量体を反応させることにより、上記微粒表面に

重合層を形成させる方法としては、例えば、上記還元性を表面に有する微粒子を溶媒中に分散させ、これに上記重合性単量体及び上記セリウム塩を添加し、重合反応させる方法等が挙げられる。

【0050】上記重合反応中の反応温度は特に限定されないが、上記セリウム塩のコンプレックスの安定性から、0~90℃が好ましい。より好ましくは、10~50℃である。上記溶媒の種類としては特に限定されないが、特にアルコールを使用する場合には、上記セリウム塩が溶媒であるアルコールと反応し、特にアルコールの種類（1,2-グリコール>第1級>第2級>第3級）によりその反応性が異なるため、t-ブチルアルコール等の第3級アルコールを用いるのが好適である。

【0051】また、上記セリウム塩のみではグラフト重合反応が起こりにくい場合、又は、重合反応系の反応速度を速めるためには、重合系中に適当な酸を添加し酸性域で反応を行うことができる。上記酸としては特に限定されず、例えば、硝酸、硫酸、塩酸、蟻酸等が挙げられる。重合反応系の酸性域としてはpH6以下が好ましく更に低くなる方が好適である。これは、pHが高い場合には上記セリウム塩の解離が起こりにくくなるためである。

【0052】また、上述のようにして得られた重合層が形成された微粒上の反応可能部位に、更に種々の反応を行うことができる。このような反応に使用されるものとしては特に限定されないが、例えば、イソシアネート基、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸塩化物、エポキシ基、水酸基等を持つ化合物等を使用することができる。

【0053】本発明2は、還元性を表面に有する微粒上に、酸化剤を反応させて上記微粒表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、エポキシ基を有する重合性単量体を反応させることにより、上記微粒表面に反応性のグラフト重合層を形成させてなる液晶表示素子用スペーサである。

【0054】本発明2において用いられる還元性を表面に有する微粒子は、本発明1の説明において詳述した還元性を表面に有する微粒子と同様のものである。

【0055】本発明2において用いられる酸化剤としては、本発明1の説明において詳述した酸化剤と同様のものである。

【0056】本発明2において用いられるエポキシ基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルアリルエーテル、脂環式エポキシを含む（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0057】また、上記エポキシ基を有する重合性単量体に加えて、上記エポキシ基を有する重合性単量体と共重合可能なその他の単量体を共重合させてもよい。上記

その他の単量体としては特に限定されず、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0058】上記反応性のグラフト重合層を形成させる際において、グラフト重合反応時の反応温度としては特に限定されないが、反応時間や系の粘度の観点から、30～100℃が好ましい。

【0059】また、グラフト重合反応時の溶媒としては特に限定されないが、上記酸化剤の溶解性の観点から、水単独又は水と極性有機溶媒との混合系が好ましい。上記極性有機溶媒としては特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、 i -プロパノール、ブタノール、 t -ブチルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；メチルエーテル等のエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0060】本発明2の液晶表示素子用スペーサは、微粒子表面からグラフト重合層が剥離することがなく、また、基板に対する付着性が高いものである。従って、本発明2の液晶表示素子用スペーサを用いてなる液晶表示素子は、液晶が汚染されることがなく、また、スペーサの移動による表示ムラ等の発生がない。

【0061】本発明3は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて前記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、エポキシ基を有する重合性単量体及びエチレングリコール基を有する重合性単量体を反応させることにより、前記微粒子表面に反応性のグラフト重合層を形成させてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサである。

【0062】本発明3において用いられる還元性を表面に有する微粒子は、本発明1の説明において詳述した還元性を表面に有する微粒子と同様のものである。本発明3において用いられる酸化剤は、本発明1の説明において詳述した酸化剤と同様のものである。

【0063】本発明3において用いられるエポキシ基を有する重合性単量体は、本発明2の説明において詳述し

たエポキシ基を有する重合性単量体と同様のものである。本発明3において用いられるエチレングリコール基を有する重合性単量体は、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノオクタノールエーテルメタクリレート等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0064】また、上記エポキシ基を有する重合性単量体及びエチレングリコール基を有する重合性単量体に加えて、上記エポキシ基を有する重合性単量体及びエチレングリコール基を有する重合性単量体と共重合可能なその他の単量体を共重合させてもよい。上記その他の単量体としては特に限定されず、例えば、本発明2の説明において、エポキシ基を有する重合性単量体と共重合可能なその他の単量体として例示したものと同様のもの等が挙げられる。

【0065】上記反応性のグラフト重合層を形成させる際において、グラフト重合反応時の反応温度としては特に限定されないが、反応時間や系の粘度の観点から、30～100℃が好ましい。

【0066】また、グラフト重合反応時の溶媒としては特に限定されないが、上記酸化剤の溶解性の観点から、水単独又は水と極性有機溶媒との混合系が好ましい。上記極性有機溶媒としては特に限定されず、例えば、本発明2の説明において例示した極性有機溶媒と同様のもの等が挙げらる。

【0067】本発明3の液晶表示素子用スペーサは、微粒子表面からグラフト重合層が剥離することがなく、また、基板に対する付着性が高いものである。従って、本発明3の液晶表示素子用スペーサを用いてなる液晶表示素子は、液晶が汚染されることがなく、また、スペーサの移動による表示ムラ等の発生がない。

【0068】本発明4は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて上記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、長鎖アルキル基を有する重合性単量体を反応させることにより、上記微粒子表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合層を形成させてなる液晶表示素子用スペーサである。

【0069】本発明4において用いられる還元性を表面に有する微粒子は、本発明1の説明において詳述した還元性を表面に有する微粒子と同様のものである。本発明4において用いられる酸化剤は、本発明1の説明において詳述した酸化剤と同様のものである。

【0070】本発明4において用いられる長鎖アルキル基を有する重合性単量体としては特に限定されないが、異常配向防止の効果が優れているので、炭素数6以上の

ものが好ましい。このような長鎖アルキル基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ペヘニル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ラウリルポリオキシエチレン（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0071】また、上記長鎖アルキル基を有する重合性単量体に加えて、上記長鎖アルキル基を有する重合性単量体と共重合可能なその他の単量体を共重合させてもよい。上記その他の単量体としては特に限定されず、例えば、本発明2の説明において、エポキシを有する重合性単量体と共重合可能なその他の単量体として例示したものと同様のもの等が挙げられる。

【0072】上記長鎖アルキル基を有するグラフト重合層を形成させる際において、グラフト重合反応時の反応温度としては特に限定されないが、反応時間や系の粘度の観点から、30～100℃が好ましい。

【0073】また、グラフト重合反応時の溶媒としては特に限定されないが、上記酸化剤及び上記長鎖アルキル基を有する重合性単量体の溶解性の観点から、非極性溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン等が、極性溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、i-プロパノール、ブタノール、t-ブチルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；メチルエーテル等のエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0074】本発明5は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて上記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、官能基を有する重合性単量体を反応させることにより、上記微粒子表面に官能基を有するグラフト重合層を形成させ、更に、上記官能基を有するグラフト重合層に、長鎖アルキル化合物を反応させてなる液晶表示素子用スペーサである。

【0075】本発明5において用いられる還元性を表面に有する微粒子は、本発明1の説明において詳述した還元性を表面に有する微粒子と同様のものである。本発明5において用いられる酸化剤は、本発明1の説明において詳述した酸化剤と同様のものである。

【0076】本発明5において用いられる官能基を有する重合性単量体としては特に限定されず、例えば、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、アミド基、エポキシ基、スルホン基、メルカプト基、イソシアネート基等の

官能基を有する重合性単量体；加水分解、付加、縮合、開環等の手段によって上記のような官能基を生成するビニル単量体等が挙げられる。このような単量体としては特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレートアルキレート、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレート、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、p-スルホン酸スチレン、2-（アクリロイルアミノ）-2-メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリロイルイソシアネート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリルアルコール、イタコン酸、クロトン酸、アリルグリシジルエーテル、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、上記官能基を有する重合性単量体に加えて、上記官能基を有する重合性単量体と共重合可能なその他の単量体を共重合させてもよい。

【0077】上記官能基を有するグラフト重合層を形成させる際において、グラフト重合反応時の反応温度としては特に限定されないが、反応時間や系の粘度の観点から、30～100℃が好ましい。

【0078】また、グラフト重合反応時の溶媒としては特に限定されないが、上記酸化剤の溶解性の観点から、水単独又は水と極性有機溶媒との混合系が好ましい。上記極性有機溶媒としては特に限定されず、例えば、本発明2の説明において例示した極性有機溶媒と同様のもの等が挙げられる。

【0079】本発明5の液晶表示素子用スペーサは、上記官能基を有するグラフト重合層に、更に、長鎖アルキル化合物を反応させてなるものである。上記長鎖アルキル化合物としては特に限定されず、例えば、長鎖アルキルカルボン酸並びにそのハロゲン化物及びその塩、長鎖アルキルアルコール、長鎖アルキルスルホン酸並びにそのハロゲン化物及びその塩、長鎖アルキルアミン、長鎖アルキルメトキシシラン、長鎖アルキルクロライド、長鎖アルキルブロマイド、長鎖グリシジル、長鎖アルキルイソシアネート等が挙げられる。上記長鎖アルキル化合物のアルキル基の炭素数は、6～30が好ましい。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0080】上記長鎖アルキル化合物を、上記官能基を有するグラフト重合層に反応させる方法としては、用いられる長鎖アルキル化合物の種類により異なるが、例えば、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエ

ン、キシレン、酢酸エチル等の有機溶媒中で行う方法等が挙げられる。また、反応の必要に応じて、酸、アルカリ等の触媒を利用することができる。

【0081】本発明6は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて上記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、官能基を有する重合性単量体を反応させることにより、上記微粒子表面に官能基を有するグラフト重合層を形成させ、更に、上記官能基を有するグラフト重合層に、重合性ビニル基及び／又は重合開始能を有する活性基を導入した後、エポキシ基を有する重合性単量体を反応させることにより、上記官能基を有するグラフト重合層表面にエポキシ基を有するグラフト重合層を形成させることを特徴とする液晶表示素子用スペーサである。

【0082】本発明6において用いられる還元性を表面に有する微粒子は、本発明1の説明において詳述した還元性を表面に有する微粒子と同様のものである。本発明6において用いられる酸化剤は、本発明1の説明において詳述した酸化剤と同様のものである。

【0083】本発明6における官能基を有するグラフト重合層は、本発明5の説明において詳述した官能基を有するグラフト重合層と同様のものである。

【0084】本発明6においては、上記官能基を有するグラフト重合層に、重合性ビニル基及び／又は重合開始能を有する活性基を導入する。上記官能基を有するグラフト重合層に重合性ビニル基を導入する方法としては、例えば、上記官能基を有するグラフト重合層の官能基に対して反応可能な官能基及び重合性ビニル基を有する化合物を、上記官能基を有するグラフト重合層に反応させる方法等が挙げられる。このような化合物として特に限定されず、例えば、(メタ)アクリロキシオキシエチルイソシアネート、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0085】上記官能基を有するグラフト重合層に重合開始能を有する活性基を導入する方法としては、例えば、上記官能基を有するグラフト重合層の官能基に対して反応可能な官能基を有する過酸化物、アゾ化合物等を、上記官能基を有するグラフト重合層に反応させる方法等が挙げられる。このような化合物として特に限定されず、例えば、4,4'-アゾビス-4'-シアノ-吉草酸、2,2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン)プロパン等が挙げられる。

【0086】本発明6においては、上記官能基を有するグラフト重合層に、上記重合性ビニル基を有する活性基及び／又は重合開始能を有する活性基を導入した後、更に、エポキシ基を有する重合性単量体を反応させる。

【0087】本発明6において用いられるエポキシ基を有する重合性単量体は、本発明2の説明において詳述し

たエポキシ基を有する重合性単量体と同様のものである。

【0088】また、上記エポキシ基を有する重合性単量体に加えて、上記エポキシ基を有する重合性単量体と共重合可能なその他の単量体を共重合させてもよい。上記その他の単量体としては特に限定されず、例えば、本発明2の説明において、エポキシ基を有する重合性単量体と共重合可能なその他の単量体として例示したものと同様のもの等が挙げられる。

10 【0089】本発明6の液晶表示素子用スペーサは、微粒子表面からグラフト重合層が剥離することがなく、また、基板に対する付着性が高いものである。従って、本発明6の液晶表示素子用スペーサを用いてなる液晶表示素子は、液晶が汚染されることがなく、また、スペーサの移動による表示ムラ等の発生がない。

【0090】本発明7は、還元性を表面に有する微粒子に、酸化剤を反応させて上記微粒子表面にラジカルを発生させ、該ラジカルを起点として、官能基を有する重合性単量体を反応させることにより、上記微粒子表面に官能基を有するグラフト重合層を形成させ、更に、上記官能基を有するグラフト重合層に、重合性ビニル基及び／又は重合開始能を有する活性基を導入した後、長鎖アルキル基を有する重合性単量体を反応させることにより、上記官能基を有するグラフト重合層表面に長鎖アルキル基を有するグラフト重合層を形成させることを特徴とする液晶表示素子用スペーサである。

【0091】本発明7において用いられる還元性を表面に有する微粒子は、本発明1の説明において詳述した還元性を表面に有する微粒子と同様のものである。本発明7において用いられる酸化剤は、本発明1の説明において詳述した酸化剤と同様のものである。

【0092】本発明7における官能基を有するグラフト重合層は、本発明5の説明において詳述した官能基を有するグラフト重合層と同様のものである。

【0093】本発明7においては、上記官能基を有するグラフト重合層に、重合性ビニル基及び／又は重合開始能を有する活性基を導入する。上記官能基を有するグラフト重合層に重合性ビニル基を導入する方法は、本発明6の液晶表示素子用スペーサの説明において詳述した方法と同様のものである。

【0094】上記官能基を有するグラフト重合層に重合開始能を有する活性基を導入する方法は、本発明6の説明において詳述した方法と同様のものである。

【0095】本発明7においては、上記官能基を有するグラフト重合層に、上記重合性ビニル基を有する活性基及び／又は重合開始能を有する活性基を導入した後、更に、長鎖アルキル基を有する重合性単量体を反応させる。

【0096】本発明7において用いられる長鎖アルキル基を有する重合性単量体は、本発明4の説明において詳

述した長鎖アルキル基を有する重合性単量体と同様のものである。

【0097】また、上記長鎖アルキル基を有する重合性単量体に加えて、上記長鎖アルキル基を有する重合性単量体と共重合可能なその他の単量体を共重合させてもよい。上記その他の単量体としては特に限定されず、例えば、本発明2の液晶表示素子用スペーサの説明において、エポキシ基を有する重合性単量体と共重合可能なその他の単量体として例示したものと同様のもの等が挙げられる。

【0098】本発明8は、配向膜及び透明電極が配置された2枚のガラス基板が、本発明1の液晶表示素子用スペーサ、本発明2の液晶表示素子用スペーサ、本発明3の液晶表示素子用スペーサ、本発明4の液晶表示素子用スペーサ、本発明5の液晶表示素子用スペーサ、本発明6の液晶表示素子用スペーサ、又は、本発明7の液晶表示素子用スペーサを介して対向され、上記ガラス基板間に液晶が封入されている液晶表示素子である。上記液晶表示素子としては、例えば、図1に示したものと等が挙げられる。

【0099】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0100】実施例1

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5であり、この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0101】(重合層を有する微粒子の作製) セバラブルフラスコに、イオン交換水250重量部、メチルメタクリレート5重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて3時間攪拌を続けた。これに1Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液12.5重量部を添加し5時間反応した。反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この微粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0102】この微粒子を用いてスペーサの力学強度の評価及び表面組成分析を下記方法により行った。結果、力学強度(10%K値)は420kgf/mm²であり、TOF-SIMS分析の結果スペーサ表面にはメチ

ルメタクリレートが存在していた。

【0103】(力学強度の評価) 微小圧縮試験器(PC T-200、島津製作所社製)を用いて、ダイヤモンド製の直径50μmの円柱平滑端面で、得られた微粒子を圧縮速度0.27g/秒、最大試験過重10gで圧縮試験を行い、下記の式よりK値を求めた。

$$K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

F: 微粒子の10%圧縮変形における過重値(kg)

S: 微粒子の10%圧縮変形における圧縮変位(mm)

10 R: 微粒子の半径(mm)

【0104】(表面組成分析) 飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)により分析した。この装置によれば0.2μm角の面積部を厚さ方向の0.01μm程度の極表面だけを分析することができ、検出される質量スペクトルのカウント数から各組成の表面を構成する重合体における割合を算出することができる。

【0105】実施例2

重合層を有する微粒子の合成に重合性単量体として、メチルメタクリレートの代わりにラウリルアクリレート8重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。この微粒子を用いてスペーサの評価を行った。結果、力学強度(10%K値)は420kgf/mm²であり、TOF-SIMS分析の結果スペーサ表面にはラウリルアクリレートが存在していた。

【0106】実施例3

重合層を有する微粒子の合成に重合性単量体として、メチルメタクリレートの代わりにヒドロキシメタクリレート5重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。TOF-SIMS分析の結果スペーサ表面にはヒドロキシエチルメタクリレートが存在していた。

【0107】更に、ここで得られた微粒子2重量部及びトルエン30重量部をセバラブルフラスコ中で60℃にて攪拌し、これにジブチルチンジラウリレート0.04重量部をトルエン4重量部に溶解して添加した。これにプロピルイソシアネート5重量部をトルエン5重量部に溶解して添加し、80℃で6時間反応した。反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この微粒子をアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

40 【0108】この微粒子を用いてスペーサの評価を行った。結果、力学強度(10%K値)は420kgf/mm²であり、TOF-SIMS分析の結果スペーサ表面にはプロピル基が存在していた。

【0109】実施例4

テトラメチロールメタントリアクリレート60重量部、ジビニルベンゼン20重量部、アクリロニトリル20重量部を均一に混合し、これにカーボンブラック12重量部を添加し、ビーズミルを用いて48時間かけてカーボンブラックを均一に分散させた。この単量体混合物に過酸化ベンゾイル2重量部を均一に混合し、更にこれをボ

リビニルアルコールの3%水溶液850重量部に投入した。よく攪拌して粒度調整を行った後に窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5であり、この微粒子を種粒子として、実施例1と同様にして重合層を有する微粒子の作製操作を行った。

【0110】この微粒子を用いてスぺーサの評価を行った。結果、力学強度(10%K値)は420kgf/mm²であり、TOF-SIMS分析の結果スぺーサ表面にはメチルメタクリレートが存在していた。

【0111】実施例5

界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン80重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート20重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5であり、この微粒子を種粒子として、実施例2と同様にして重合層を有する微粒子の作製操作を行った。

【0112】この微粒子を用いてスぺーサの評価を行った。結果、力学強度(10%K値)は400kgf/mm²であり、TOF-SIMS分析の結果スぺーサ表面にはラウリルアクリレートが存在していた。

【0113】実施例6

セバブルフラスコに、10%過酸化水素水60重量部、アセトン70重量部及び実施例1で得られた種粒子5重量部を入れ30分間攪拌し、これにメチルメタクリレート5重量部、硫酸鉄七水和物20重量部を加え50℃にて3時間攪拌した。反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この微粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0114】この微粒子を用いてスぺーサの評価を行った。結果、力学強度(10%K値)は420kgf/mm²であり、TOF-SIMS分析の結果スぺーサ表面にはメチルメタクリレートが存在していた。

【0115】比較例1

ポリビニルアルコールに代えて界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)を用いて種粒子を作製し、続いて実施例1と同様にして重合層を有する微粒子の作製を行った。この微粒子を用いてスぺーサの評価を行った。結果、力学強度(10%K値)は420kgf/mm²であり、TOF-SIMS分析の結果スぺーサ表面にはジビニルベンゼンが存在し、メチルメタクリレートの存在は確認できなかった。

【0116】比較例2

セバブルフラスコに、イオン交換水200重量部、メチルメタクリレート5重量部及び実施例1で得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて3時間攪拌を続けた。これに過酸化ベンゾイル0.1重量部添加し5時間反応した。反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この微粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。この微粒子を用いてスぺーサの評価を行った。結果、力学強度(10%K値)は420kgf/mm²であり、TOF-SIMS分析の結果スぺーサ表面にはジビニルベンゼンが存在し、メチルメタクリレートの存在は確認できなかった。

【0117】比較例3

還元性を表面に有する微粒子の合成に、ジビニルベンゼン20重量部及びラウリルアクリレート80重量部を用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行った。この微粒子を用いてスぺーサの評価を行った。結果、得られた微粒子は非常にろく、力学強度(10%K値)は測定できなかった。TOF-SIMS分析の結果スぺーサ表面にはラウリルアクリレート及びジビニルベンゼンが存在していた。

【0118】実施例7

ポリビニルアルコールに代えてヒドロキシエチルセルロースを用いて実施例1と同様に種粒子を作製し、続いて同じく実施例1と同様に重合層を有する微粒子の作製を行った。この微粒子を用いてスぺーサの評価を行った。結果、力学強度(10%K値)は420kgf/mm²であり、TOF-SIMS分析の結果スぺーサ表面には、メチルメタクリレートが存在していた。

【0119】実施例8

(還元性を表面に有する微粒子の作製)ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0120】(反応性グラフト重合層の形成)セバブルフラスコに、イオン交換水95重量部、グリシジルメタクリレート5重量部、メチルメタクリレート5重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて3時間攪

拌を続けた。これに0.1mol/lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応した。

【0121】反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を下記方法により行った。結果を表1に示した。

【0122】(液晶に対する溶出試験)得られた粒子0.1gを液晶(メルク社製:ZLI-4720-00)2mLに分散し、80℃で200時間放置した。その後、液晶を回収し、ガスクロマトグラフィーにより液晶の純度を調べた。

【0123】(付着性試験)得られた粒子を、ポリイミド配向膜を塗布し硬化させたガラス基板(日産化学社製:サンエパー150をスピコート後、230℃×1時間焼成)に散布した。この基板を120℃×10分、150℃×1時間の温度条件で加熱した後、エアブロー試験を行った。エアブロー試験は、光学顕微鏡にて所定視野内の粒子個数を測定した後、エアガン(3kgf/cm²)にて、基板より10cmの距離から空気を5秒間吹きつけて、残留した粒子の個数を再計測することにより実施した。

【0124】実施例9

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)実施例8と同様の操作を行った。

(反応性グラフト重合層の形成)メチルメタクリレートの代わりにヒドロキシエチルメタクリレートを用いたこと以外は、実施例8と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例8と同様にして液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を行った。結果を表1に示した。

【0125】実施例10

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)実施例8と同様の操作を行った。

(反応性グラフト重合層の形成)グリシジルメタクリレートの代わりにグリシジルアリルエーテルを用い、メチルメタクリレートの代わりにヒドロキシエチルメタクリレートを用いたこと以外は、実施例8と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例8と同様にして液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を行った。結果を表1に示した。

【0126】実施例11

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)実施例8と同様の操作を行った。

【0127】(反応性グラフト重合層の形成)セパラブルフラスコに、イオン交換水100重量部、イソプロピルアルコール30重量部、グリシジルメタクリレート45重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一

に攪拌を行った。更に過硫酸アンモニウム0.15重量部と亜硫酸水素ナトリウム0.003重量部を加えて、充分に溶解させて攪拌を行った。系をポンプにて一旦減圧し、その後窒素ガスを導入して30分攪拌を続けた。これを50℃まで昇温し、2時間反応を続けた。2時間後、系を冷却し、テトラヒドロフラン100重量部と少量のヒドロキノンを追加して反応を停止させた。

【0128】反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をテトラヒドロフランにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、実施例8と同様にして液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を行った。結果を表1に示した。

【0129】実施例12

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)トリメチロールプロパントリアクリレート50重量部、ジビニルベンゼン40重量部、アクリロニトリル10重量部を均一に混合し、これにカーボンブラック12重量部を添加して、ビーズミルを用いて48時間攪拌を行った。この単量体混合物に過酸化ベンゾイル2重量部を均一に混合し、更にこれをポリビニルアルコールの3%水溶液850重量部に投入した。充分攪拌を行ない、粒度調整を行った後に、窒素気流下にて80℃まで昇温して15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であり、黒色であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0130】(反応性グラフト重合層の形成)実施例8と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例8と同様にして液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を行った。結果を表1に示した。

【0131】実施例13

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン80重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート20重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にヒドロキシエチルメタクリレート由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0132】(反応性グラフト重合層の形成)実施例8と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例8と同様にして液晶に対する溶出試験及び付着性の評価

を行った。結果を表1に示した。

【0133】比較例4

ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であった。得られた微粒子について、実施例8と同様にして液晶に対する溶出試験及び付着性の評*

*価を行った。結果を表1に示した。

【0134】比較例5

比較例4で得られた微粒子80gに、0.2μmのメチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合粒子5gを、アルコール溶媒中で混合させて吸着させた。これを熱処理によって被覆させ、反応層を有する粒子を合成した。得られた粒子について、実施例8と同様にして液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を行った。結果を表1に示した。

【0135】

【表1】

	結晶溶出試験 メタノールによる結晶の純度 (%)	付着性 メタノール試験残留率 (%)
実施例8	100	90
実施例9	100	95
実施例10	100	86
実施例11	100	98
実施例12	100	90
実施例13	100	88
比較例4	100	35
比較例5	99.5	90

【0136】実施例14

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0137】(反応性グラフト重合層の形成) セパラブルフラスコに、イオン交換水95重量部、グリシジルメタクリレート5重量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート(エチレングリコールユニット数=9)(日本油脂製:PMA-400)5重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて3時間攪拌を続けた。これに0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応した。

【0138】反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶に

に対する溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

【0139】実施例15

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例14と同様の操作を行った。

【0140】(反応性グラフト重合層の形成) メトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート(エチレングリコールユニット数=9)(日本油脂製:PMA-400)の代わりにメトキシポリエチレングリコールモノメタアクリレート(エチレングリコールユニット数=9)(日本油脂製:PMA-400)を用いたこと以外は、実施例14と同様の操作を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

【0141】実施例16

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例14と同様の操作を行った。

【0142】(反応性グラフト重合層の形成) グリシジルメタクリレートの代わりにグリシジルアリルエーテルを用いたこと以外は、実施例14と同様の操作を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

【0143】実施例17

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例14と

同様の操作を行った。

【0144】(反応性グラフト重合層の形成)セバラルフラスコに、イオン交換水100重量部、イソプロピルアルコール30重量部、グリシジルメタクリレート40重量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレングリコールユニット数=9)(日本油脂製:PMA-400)10重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。更に過硫酸アンモニウム0.15重量部と亜硫酸水素ナトリウム0.003重量部を加えて、充分に溶解させて攪拌を行った。系をポンプにて一旦減圧し、その後窒素ガスを導入して30分攪拌を続けた。これを50℃まで昇温し、2時間反応を続けた。2時間後、系を冷却し、テトラヒドロフラン100重量部と少量のハイドロキノン

を添加して反応を停止させた。
【0145】反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をテトラヒドロフランにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

【0146】実施例18

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)トリメチロールプロパントリアクリレート50重量部、ジビニルベンゼン40重量部、アクリロニトリル10重量部を均一に混合し、これにカーボンブラック12重量部を添加して、ビーズミルを用いて48時間攪拌を行った。この単量体混合物に過酸化ベンゾイル2重量部を均一に混合し、更にこれをポリビニルアルコールの3%水溶液850重量部に投入した。充分攪拌を行ない、粒度調整を行った後に、窒素気流下にて80℃まで昇温して15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であり、黒色であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0147】(反応性グラフト重合層の形成)実施例14と同様の操作を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

【0148】実施例19

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン80重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート20重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌し

て粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にヒドロキシエチルメタクリレート由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0149】(反応性グラフト重合層の形成)実施例14と同様の操作を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

【0150】比較例6

ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であった。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

【0151】比較例7

比較例6で得られた微粒子80gに、0.2μmのメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレングリコールユニット数=9)(日本油脂製:PMA-400)-グリシジルメタクリレート共重合粒子5gを、アルコール溶媒中で混合させて吸着させた。これを熱処理によって被覆させ、反応層を有する粒子を合成した。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表2に示した。

【0152】比較例8

界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)の3%水溶液800重量部に、グリシジルメタクリレート50重量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレングリコールユニット数=9)(日本油脂製:PMA-400)50重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であった。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶に対する溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして

て行った。結果を表2に示した。

*【表2】

【0153】

*

	力学強度 (K10値)	結晶溶出試験 加圧による結晶の 純度 (%)	付着性 1770- 試験 残留率 (%)
実施例14	450	100	90
実施例15	450	100	98
実施例16	450	100	85
実施例17	450	100	90
実施例18	450	100	93
実施例19	450	100	90
比較例6	450	100	35
比較例7	450	99.5	90
比較例8	測定時に破壊	100	90

【0154】実施例20

(還元性基を有する微粒子の作製) ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0155】(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) セパラブルフラスコに、イオン交換水95重量部、ラウリルアクリレート10重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて3時間攪拌を続けた。これに1Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応した。

【0156】反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、配向状態を下記方法で評価した。結果を表3に示した。

【0157】(配向状態の評価) 得られた粒子を散布して、基板サイズ50×50mm、セルギャップ6.0μmのSTN型液晶表示装置を作製し、液晶の配向状態を以下のようにして評価した。液晶表示装置の初期状態(セル作製後、装置にAC3V印加した状態)と、電圧印加状態(装置に400Hz、AC50Vの電圧を5秒間印加し、その後AC3V印加した状態)とを偏光顕微

鏡で観察比較し、電圧印加後に粒子周辺で光り抜けが起きた場合に、異常配向発生と評価した。

【0158】実施例21

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例20と同様の操作を行った。

(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) ラウリルアクリレートの代わりにオクチルメタクリレートを用いたこと以外は、実施例20と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例20と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表3に示した。

【0159】実施例22

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例20と同様の操作を行った。

【0160】(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) セパラブルフラスコに、イオン交換水50重量部、イソプロピルアルコール80重量部、ステアリルメタクリレート45重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。更に過硫酸アンモニウム0.15重量部と亜硫酸水素ナトリウム0.003重量部を加えて、充分に溶解させて攪拌を行った。系をポンプにて一旦減圧し、その後窒素ガスを導入して30分攪拌を続けた。これを50℃まで昇温し、2時間反応を続けた。2時間後、系を冷却し、テトラヒドロフラン100重量部と少量のハイドロキノンを添加して反応を停止させた。

【0161】反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をテトラヒドロフランにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、実施例20と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表3に示した。

【0162】実施例23

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) トリメチロールプロパントリアクリレート50重量部、ジビニルベンゼン40重量部、アクリロニトリル10重量部を均一に混合し、これにカーボンブラック12重量部を添加して、ビーズミルを用いて48時間攪拌を行った。この単量体混合物に過酸化ベンゾイル2重量部を均一に混合し、更にこれをポリビニルアルコールの3%水溶液850重量部に投入した。充分攪拌を行ない、粒度調整を行った後に、窒素気流下にて80℃まで昇温して15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であり、黒色であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0163】(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) 実施例20と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例20と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表3に示した。

【0164】実施例24

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン80重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート20重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にヒドロキシエチルメタクリレート由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0165】(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) 実施例20と同様の操作を行った。得られた粒*

*子について、実施例20と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表3に示した。

【0166】比較例9

ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5であった。得られた微粒子について、実施例20と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表3に示した。

【0167】比較例10

界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン20重量部、ステアрилメタクリレート80重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5であった。得られた微粒子について、実施例20と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表3に示した。

【0168】比較例11

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例20と同様の操作を行った。

(グラフト重合層の形成) ラウリルアクリレートの代わりにメチルメタクリレート10重量部を用いたこと以外は、実施例20と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例20と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表3に示した。

【0169】

【表3】

	力学強度 (K10値)	光抜け状態評価
実施例20	450	異常配向発生せず
実施例21	450	粒子の1部に異常配向発生
実施例22	450	異常配向発生せず
実施例23	450	異常配向発生せず
実施例24	400	異常配向発生せず
比較例9	450	粒子全周に異常配向発生
比較例10	測定時に破壊	異常配向発生せず
比較例11	450	粒子全周に異常配向発生

【0170】実施例25

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン

100重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、

15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0 μm 、CV値=5であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0171】(官能基を有するグラフト重合層の形成)セバブルフラスコに、イオン交換水95重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート10重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて3時間攪拌を続けた。これに1Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応した。反応終了後、反応液を取り出し、3 μm のメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0172】(長鎖アルキル化合物の反応)セバブルフラスコに、トルエン80重量部と上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。次いでジラウリン酸ジ-n-ブチルすず0.05重量部を添加して、充分攪拌した後、ステアリルイソシアネート5重量部をトルエン10重量部に溶かした溶液を滴下した。系を60℃に昇温し、5時間反応を続けた。

【0173】反応終了後、反応液を取り出し、3 μm のメンブランフィルターにて粒子と反応液を濾別した。この粒子をトルエン及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、配向状態を実施例20と同様にして評価した。結果を表4に示した。

【0174】実施例26

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)実施例25と同様の操作を行った。

(官能基を有するグラフト重合層の形成)実施例25と同様の操作を行った。

【0175】(長鎖アルキル化合物の反応)セバブルフラスコに、テトラヒドロヒラン150重量部、トリエチルアミン20重量部と上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。次いでステアリン酸クロライド10重量部をテトラヒドロフラン20重量部に溶かした溶液を系に滴下した。系を30℃に保ち、3時間攪拌して反応を続けた。

【0176】反応終了後、反応液を取り出し、3 μm のメンブランフィルターにて粒子と反応液を濾別した。この粒子をテトラヒドロフラン及びメタノールにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子

について、実施例25と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。

【0177】実施例27

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)実施例25と同様の操作を行った。

(官能基を有するグラフト重合層の形成)ヒドロキシエチルメタクリレートの代わりにメタクリル酸10重量部を用いたこと以外は、実施例25と同様の操作を行った。

【0178】(長鎖アルキル化合物の反応)セバブルフラスコに、トルエン60重量部、トリエチルアミン1重量部と上記操作によって得られた粒子10重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。次いでステアリルグリシジル10重量部をトルエン10重量部に溶かした溶液を系に滴下した。系を還流温度下で6時間攪拌して反応を続けた。

【0179】反応終了後、反応液を取り出し、3 μm のメンブランフィルターにて粒子と反応液を濾別した。この粒子をトルエン及びメタノールにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、実施例25と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表4に示した。

【0180】実施例28

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)実施例25と同様の操作を行った。

【0181】(官能基を有するグラフト重合層の形成)セバブルフラスコに、イオン交換水100重量部、イソプロピルアルコール30重量部、グリシジルメタクリレート45重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。更に過硫酸アンモニウム0.15重量部と亜硫酸水素ナトリウム0.003重量部を加えて、充分溶解させて攪拌を行った。系をポンプにて一旦減圧し、その後窒素ガスを導入して30分攪拌を続けた。これを50℃まで昇温し、2時間反応を続けた。2時間後、系を冷却し、テトラヒドロフラン100重量部と少量のヒドロキノンを加えて反応を停止させた。

【0182】反応終了後、反応液を取り出し、3 μm のメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をテトラヒドロフランにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0183】(長鎖アルキル化合物の反応)セバブルフラスコに、トルエン60重量部、トリエチルアミン1重量部と上記操作によって得られた粒子10重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。次いでステアリルアミン10重量部をトルエン10重量部に溶かした溶液を系に滴下した。系を還流温度下で6時間攪拌して反応を続けた。

【0184】反応終了後、反応液を取り出し、3 μm の

メンブランフィルターにて粒子と反応液を濾別した。この粒子をトルエン及びメタノールにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、実施例25と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表4に示した。

【0185】実施例29

(還元性を表面に有する微粒子の作製) トリメチロールプロパントリアクリレート50重量部、ジビニルベンゼン40重量部、アクリロニトリル10重量部を均一に混合し、これにカーボンブラック12重量部を添加して、ビーズミルを用いて48時間攪拌を行った。この単量体混合物に過酸化ベンゾイル2重量部を均一に混合し、更にこれをポリビニルアルコールの3%水溶液850重量部に投入した。充分攪拌を行ない、粒度調整を行った後に、窒素気流下にて80℃まで昇温して15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であり、黒色であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0186】(官能基を有するグラフト重合層の形成) 実施例25と同様の操作を行った。

(長鎖アルキル化合物の反応) 実施例25と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例25と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表4に示した。

【0187】実施例30

(還元性を表面に有する微粒子の作製) 界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン80重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート20重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた*

* 微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にヒドロキシエチルメタクリレート由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0188】(官能基を有するグラフト重合層の形成) 実施例25と同様の操作を行った。

(長鎖アルキル化合物の反応) 実施例25と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例25と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表4に示した。

【0189】実施例31

(還元性を表面に有する微粒子の作製) ポリビニルアルコールの代わりにヒドロキシプロピルセルロースを用いたこと以外は、実施例25と同様の操作を行った。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にヒドロキシプロピルセルロース由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0190】(官能基を有するグラフト重合層の形成) 実施例25と同様の操作を行った。

(長鎖アルキル化合物の反応) 実施例25と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例25と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表4に示した。

【0191】比較例12

(還元性を表面に有する微粒子の作製) 実施例25と同様の操作を行った。

(グラフト重合層の形成) ステアリン酸クロライドの代わりにプロピル酸クロライドを用いたこと以外は、実施例26と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例25と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表4に示した。

【0192】

【表4】

	力学強度 (K10値)	光抜け状態評価
実施例25	450	異常配向発生せず
実施例26	450	異常配向発生せず
実施例27	450	異常配向発生せず
実施例28	450	異常配向発生せず
実施例29	400	異常配向発生せず
実施例30	420	異常配向発生せず
実施例31	450	異常配向発生せず
比較例12	450	異常配向発生

【0193】実施例32

(還元性を表面に有する微粒子の作製) ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼ

ン1.00重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、

15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0 μ m、CV値=5であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0194】(官能基を有するグラフト重合層の形成)セバラブルフラスコに、イオン交換水95重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート10重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて3時間攪拌を続けた。これに1Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時間反応した。反応終了後、反応液を取り出し、3 μ mのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0195】(重合性ビニル基の導入)セバラブルフラスコに、トルエン100重量部、上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。更にトルエン10重量部で希釈したジラウリン酸ジ-n-ブチルすず0.05重量部を添加して充分攪拌を行った。ここにトルエン10重量部で希釈したメタクリロキシエチルイソシアネート5重量部を滴下し、滴下終了後に系を80℃まで昇温して5時間反応を続けた。反応終了後、反応液を取り出し、3 μ mのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0196】(エポキシ基を有するグラフト重合層の形成)セバラブルフラスコに、トルエン50重量部、グリシジルメタクリレート50重量部及び上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて1時間攪拌を続けた。次いで系を60℃に昇温し、トルエン10重量部に溶かした過酸化ベンゾイル0.1重量部を滴下した。4時間反応を続けた後、更にトルエン10重量部に溶かした過酸化ベンゾイル0.1重量部を滴下して4時間反応を続けた。反応終了後、反応液を取り出し、トルエンにて遊離しているホモポリマーを回収した後、3 μ mのメンブランフィルターにて粒子とトルエンをろ別した。この粒子をトルエン及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表5に示した。

【0197】実施例33

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)実施例32と

同様の操作を行った。

(官能基を有するグラフト重合層の形成)実施例32と同様の操作を行った。

(重合性ビニル基の導入)実施例32と同様の操作を行った。

(エポキシ基を有するグラフト重合層の形成)グリシジルメタクリレート50重量部の代わりに、グリシジルメタクリレート30重量部、メチルメタクリレート20重量部とした以外は、実施例32と同様の操作を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表5に示した。

【0198】実施例34

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)実施例32と同様の操作を行った。

(官能基を有するグラフト重合層の形成)実施例32と同様の操作を行った。

(重合開始能を有する活性基の導入)セバラブルフラスコに、ジメチルホルムアミド30重量部、トリエチルアミン5重量部、上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。これにジメチルホルムアミド10重量部に溶解した4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸クロライド5重量部を滴下した。4時間反応を続けた後、反応液を取り出し、3 μ mのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をジメチルホルムアミド、メタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

(エポキシ基を有するグラフト重合層の形成)セバラブルフラスコに、トルエン50重量部、グリシジルメタクリレート30重量部、メチルメタクリレート20重量部及び上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて1時間攪拌を続けた。次いで系を70℃に昇温し、7時間反応を続けた。

【0199】反応終了後、反応液を取り出し、トルエンにて遊離しているホモポリマーを回収した後、3 μ mのメンブランフィルターにて粒子とトルエンをろ別した。この粒子をトルエン及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表5に示した。

【0200】実施例35

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)実施例32と同様の操作を行った。

【0201】(官能基を有するグラフト重合層の形成)セバラブルフラスコに、イオン交換水100重量部、イソプロピルアルコール30重量部、グリシジルメタクリ

レート45重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。更に過硫酸アンモニウム0.15重量部と炭酸水素ナトリウム0.003重量部を加えて、充分溶解させて攪拌を行った。系をポンプで一旦減圧し、その後窒素ガスを導入して30分攪拌続けた。これを50℃まで昇温し、2時間反応を続けた。2時間後、系を冷却し、テトラヒドロフラン100重量部と少量のヒドロキノン添加して反応を停止させた。反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をテトラヒドロフランにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0202】(重合性ビニル基の導入)セバブルフラスコに、トルエン80重量部、上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。更にトルエン10重量部で希釈したメタクリル酸5重量部を添加して充分攪拌を行った。次いで系を60℃まで昇温して5時間反応を続けた。反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0203】(エポキシ基を有するグラフト重合層の形成)実施例32と同様の操作を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表5に示した。

【0204】実施例36

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)トリメチロールプロパントリアクリレート50重量部、ジビニルベンゼン40重量部、アクリロニトリル10重量部を均一に混合し、これにカーボンブラック12重量部を添加して、ビーズミルを用いて48時間攪拌を行った。この単量体混合物に過酸化ベンゾイル2重量部を均一に混合し、更にこれをポリビニルアルコールの3%水溶液850重量部に投入した。充分攪拌を行ない、粒度調整を行った後に、窒素気流下にて80℃まで昇温して15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であり、黒色であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0205】(官能基を有するグラフト重合層の形成)実施例32と同様の操作を行った。

(重合性ビニル基の導入)実施例32と同様の操作を行った。

(エポキシ基を有するグラフト重合層の形成)実施例32と同様の操作を行った。得られた粒子について、力学

強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表5に示した。

【0206】実施例37

(還元性基を表面に有する微粒子の作製)界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン80重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート20重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にヒドロキシエチルメタクリレート由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0207】(官能基を有するグラフト重合層の形成)実施例32と同様の操作を行った。

(重合性ビニル基の導入)実施例32と同様の操作を行った。

(エポキシ基を有するグラフト重合層の形成)実施例32と同様の操作を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表5に示した。

【0208】比較例13

ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5であった。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表5に示した。

【0209】比較例14

比較例13で得られた微粒子80gに、0.2μmのメチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合粒子5gを、アルコール溶媒中で混合させて吸着させた。これを熱処理によって被覆させ、反応層を有する粒子を合成した。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表5に示した。

【0210】比較例15

界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン20重

量部、ヒドロキシエチルメタクリレート80重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にヒドロキシエチルメタクリレート由来のOH基が確認された。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表5に示した。

【0211】比較例16

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例32と*

	力学強度 (K10値)	結晶溶出試験 メタノールによる 結晶の純度 (%)	付着性 メタノール・試験 残留率 (%)
実施例32	450	100	95
実施例33	450	100	86
実施例34	450	100	80
実施例35	450	100	93
実施例36	400	100	94
実施例37	420	100	95
比較例13	450	100	35
比較例14	450	99.5	90
比較例15	測定時に破壊	100	84
比較例16	450	100	40

【0213】実施例38

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱イオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0214】(官能基を有するグラフト重合層の形成) セバラブルフラスコに、イオン交換水95重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート10重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて3時間攪拌を続けた。これに1Nの硝酸水溶液で調整した0.1mol/Lの硝酸第二セリウムアンモニウム溶液10重量部を添加し5時

*同様の操作を行った。

(官能基を有するグラフト重合層の形成) 実施例32と同様の操作を行った。

(重合性ビニル基の導入) 実施例32と同様の操作を行った。

(エポキシ基を有するグラフト重合層の形成) グリシジルメタクリレートの代わりに、メチルメタクリレート50重量部とした以外は、実施例32と同様の操作を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、液晶溶出試験及び付着性の評価を実施例8と同様にして行った。結果を表5に示した。

【0212】

【表5】

間反応した。反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0215】(重合性ビニル基の導入) セバラブルフラスコに、トルエン100重量部、上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。更にトルエン10重量部で希釈したジラウリン酸ジ-n-ブチルすず0.05重量部を添加して充分攪拌を行った。ここにトルエン10重量部で希釈したメタクリロキシエチルイソシアネート5重量部を滴下し、滴下終了後に系を80℃まで昇温して5時間反応を続けた。反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0216】(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) セバラブルフラスコに、トルエン50重量部、ステアリルメタクリレート50重量部及び上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターによ

り充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて1時間攪拌を続けた。次いで系を60℃に昇温し、トルエン10重量部に溶かした過酸化ベンゾイル0.1重量部を滴下した。4時間反応を続けた後、更にトルエン10重量部に溶かした過酸化ベンゾイル0.1重量部を滴下して4時間反応を続けた。

【0217】反応終了後、反応液を取り出し、トルエンにて遊離しているホモポリマーを回収した後、3μmのメンブランフィルターにて粒子とトルエンをろ別した。この粒子をトルエン及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、力学強度を実施例1と同様にして評価し、また、配向状態を実施例20と同様にして評価を行った。結果を表6に示した。

【0218】実施例39

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例38と同様の操作を行った。

(官能基を有するグラフト重合層の形成) 実施例38と同様の操作を行った。

(重合性ビニル基の導入) 実施例38と同様の操作を行った。

【0219】(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) ステアリルメタクリレートに代わってオクチルメタクリレート30重量部、及び、メチルメタクリレート20重量部を用いたこと以外は、実施例38と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例38と同様にして力学強度及び配向状態の評価を行った。結果を表6に示した。

【0220】実施例40

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例38と同様の操作を行った。

(官能基を有するグラフト重合層の形成) 実施例38と同様の操作を行った。

【0221】(重合開始能を有する活性基の導入) セバブルフラスコに、ジメチルホルムアミド30重量部、トリエチルアミン5重量部、上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。これにジメチルホルムアミド10重量部に溶解した4,4-アゾビス-4-シアノ吉草酸クロライド5重量部を滴下した。4時間反応を続けた後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をジメチルホルムアミド、メタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0222】(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) セバブルフラスコに、トルエン50重量部、ステアリルメタクリレート50重量部及び上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。系に窒素ガスを導入し、30℃にて1時間攪拌を続けた。次いで系

を70℃に昇温し、7時間反応を続けた。

【0223】反応終了後、反応液を取り出し、トルエンにて遊離しているホモポリマーを回収した後、3μmのメンブランフィルターにて粒子とトルエンをろ別した。この粒子をトルエン及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。得られた粒子について、実施例38と同様にして力学強度及び配向状態の評価を行った。結果を表6に示した。

【0224】実施例41

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例38と同様の操作を行った。

【0225】(官能基を有するグラフト重合層の形成) セバブルフラスコに、イオン交換水100重量部、イソプロピルアルコール30重量部、グリシジルメタクリレート45重量部及び上記操作によって得られた種粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。更に過硫酸アンモニウム0.15重量部と炭酸水素ナトリウム0.003重量部を加えて、充分溶解させて攪拌を行った。系をポンプで一旦減圧し、その後窒素ガスを導入して30分攪拌続けた。これを50℃まで昇温し、2時間反応を続けた。2時間後、系を冷却し、テトラヒドロフラン100重量部と少量のヒドロキノンを追加して反応を停止させた。反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をテトラヒドロフランにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0226】(重合性ビニル基の導入) セバブルフラスコに、トルエン80重量部、上記操作によって得られた粒子5重量部を加えて、ソニケーターにより充分分散させた後、均一に攪拌を行った。更にトルエン10重量部で希釈したメタクリル酸5重量部を添加して充分攪拌を行った。次いで系を60℃まで昇温して5時間反応を続けた。反応終了後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターにて粒子と反応液をろ別した。この粒子をエタノール及びアセトンにて充分洗浄し、真空乾燥機にて減圧乾燥を行った。

【0227】(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) 実施例38と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例38と同様にして力学強度及び配向状態の評価を行った。結果を表6に示した。

【0228】実施例42

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) トリメチロールプロパントリアクリレート50重量部、ジビニルベンゼン40重量部、アクリロニトリル10重量部を均一に混合し、これにカーボンブラック12重量部を添加して、ビーズミルを用いて48時間攪拌を行った。この単量体混合物に過酸化ベンゾイル2重量部を均一に混合し、更にこれをポリビニルアルコールの3%水溶液850重量部に投入した。充分攪拌を行ない、粒度調整を行

った後に、窒素気流下にて80℃まで昇温して15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であり、黒色であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にポリビニルアルコール由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0229】(官能基を有するグラフト重合層の形成) 実施例38と同様の操作を行った。

(重合性ビニル基の導入) 実施例38と同様の操作を行った。

(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) 実施例38と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例38と同様にして力学強度及び配向状態の評価を行った。結果を表6に示した。

【0230】実施例43

界面活性剤ハイテノールN-08(第一工業製薬社製)の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン80重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート20重量部、過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えてホモジナイザーにて攪拌して粒度調整を行った。その後攪拌しながら窒素気流下にて80℃まで昇温し、15時間反応を行った。得られた微粒子を熱水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行った。得られた微粒子は、平均粒径=6.0μm、CV値=5.0であった。TOF-SIMSにて表面分析を行ったところ、表面にヒドロキシエチルメ*

*タクリレート由来のOH基が確認された。この微粒子を種粒子として次の操作を行った。

【0231】(官能基を有するグラフト重合層の形成) 実施例38と同様の操作を行った。

(重合性ビニル基の導入) 実施例38と同様の操作を行った。

(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) 実施例38と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例38と同様にして力学強度及び配向状態の評価を行った。結果を表6に示した。

【0232】比較例17

(還元性基を表面に有する微粒子の作製) 実施例38と同様の操作を行った。

(官能基を有するグラフト重合層の形成) 実施例38と同様の操作を行った。

(重合性ビニル基の導入) 実施例38と同様の操作を行った。

【0233】(長鎖アルキル基を有するグラフト重合層の形成) ステアリルメタクリレートの代わりにメチルメタクリレート50重量部を用いたこと以外は、実施例38と同様の操作を行った。得られた粒子について、実施例38と同様にして力学強度及び配向状態について評価を行った。結果を表6に示した。

【0234】

【表6】

	力学強度 (K10値)	光抜け状態評価
実施例38	450	異常配向発生せず
実施例39	450	粒子の1部に異常配向発生
実施例40	450	異常配向発生せず
実施例41	450	異常配向発生せず
実施例42	400	異常配向発生せず
実施例43	420	異常配向発生せず
比較例17	450	粒子全周に異常配向発生

【0235】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子用スペーサは、上述の構成からなるので、スペーサに必要とされる力学強度を保持したまま、異常配向防止性能等の機能性が付与されている。このため、本発明の液晶表示素子用スペーサを用いれば、液晶の異常配向現象、スペーサの付着性、散布性等を容易に改良することができ、均質で良好な画像が得られる液晶表示素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶表示素子を示す模式断面図である。

【符号の説明】

- 1 シール部材
- 2 透明基板
- 3 透明電極
- 4 配向制御膜
- 5 透明基板
- 6 透明電極
- 7 配向制御膜
- 8 基板
- 9 スペーサ
- 10 基板
- 11 ネマティック液晶
- 12 偏光シート
- 13 偏光シート

(24)

特開平 1 1 - 2 2 3 8 2 1

【図 1】

